

Д.Г. КОРОЛЯНЧУК, аспірант, ГВУЗ «УГХТУ», Днепропетровск,

В.Г. НЕФЕДОВ, докт. техн. наук, проф.,

ГВУЗ «УГХТУ», Днепропетровск

ВЛИЯНИЕ pH РАСТВОРА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТОНКИХ СЛОЕВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ВОЗДУХ-ЭЛЕКТРОЛИТ

В роботі вивчено вплив pH розчинів електролітів на електропровідність в тонких шарах електроліту на границі з повітрям. Було встановлено, що максимальний приріст електропровідності спостерігається при значеннях $\text{pH} = 3.5$, що відповідають ізоелектричній точці. Це пояснюється за рахунок утворення найбільш впорядкованої структури води на поверхні.

В работе изучено влияние pH растворов электролитов на электропроводность в тонких слоях электролита на границе с воздухом. Было установлено, что максимальный прирост электропроводности наблюдается при значениях $\text{pH} = 3.5$, соответствующих изоэлектрической точке. Это объясняется за счет образования наиболее упорядоченной структуры воды на поверхности.

In this paper the influence of pH of electrolyte solutions on the electrical conductivity of thin layers of electrolyte on the water-air interface. It was found that the maximum increase in conductivity is observed at $\text{pH} = 3.5$, corresponding to the isoelectric point. This is due to formation of ordered structures of most water on the surface.

Введение

В наших предыдущих статьях [1 – 2] описан новый механизм аномально высокой электропроводности у поверхности раздела фаз газ-электролит при электролизе воды. Электропроводность растворов измерялась двумя методами: на переменном токе с использованием мостовой схемы и на постоянном токе по величине падения напряжения с применением двух рабочих и двух измерительных электродов. Было показано, что величина эффективной электропроводности равновесной дистиллированной воды, оцененная по падению напряжения превышала объемную в 16 раз. В слое электролитов NaOH, Na₂SO₄, H₂SO₄ толщиной 1 мм эффективная электропроводность в 1.5 – 2.5 раза превышает электропроводность объема электролита, измеренную с помощью мостовой схемы. Были исследованы влияние ионного состава раствора, толщины его слоя, температуры и других факторов на величину аномальной электропроводности. В комплексе исследований было показано, что обязательными условиями проявления этого механизма являются электролити-

ческая генерация H^+ и/или OH^- -ионов и наличие свободной поверхности раздела фаз. По нашему мнению, суть механизма аномально высокой скорости переноса зарядов заключается в их туннелировании по упорядоченным структурам, сформированными диполями воды – гигантским гетерофазным кластерам. Преимущественное существование кластеров на поверхности воды обусловлено избыточной поверхностной энергией, определяемой строением поверхности раздела фаз. Установлена связь электропроводности тонких слоев электролита с поверхностным натяжением. Показано, что эффективная электропроводность может превышать объемную, для тех же растворов, в сотни раз.

Единого мнения о строении поверхности воды на сегодня нет [3 – 10]. Это связано с отсутствием экспериментальных методов ее изучения. Гипотезы о строении поверхности воды базируются на отдельных экспериментах или теоретических моделях [5 – 10]. Поэтому в литературе поверхность воды представляется то кислой [9], то щелочной [10] или двухслойной [11], а величина поверхностного потенциала меняется в пределах от +1 до –1 В. Основываясь на литературных данных и наших работах, мы полагаем, что поверхность воды состоит из слоя или нескольких слоев диполей, толщиной несколько молекул [12 – 14]. В отсутствие внешнего электрического поля какая-либо ориентация диполей электрически эквивалентна противоположной, но Фрумкин в работах [3, 11] показал, что за счет квадрупольного момента, или момента высшей кратности [7] диполи воды имеют преимущественную ориентацию кислородом в сторону газовой фазы.

Двойной электрический слой, существующий на поверхности, образован не только диполями, но и ионами, образовавшимися при диссоциации воды.

При этом с положительными концами диполей взаимодействуют ионы гидроксила, образующие одну обкладку ДЭС, а оставшиеся ионы гидроксония – его размытую часть, рис. 1.

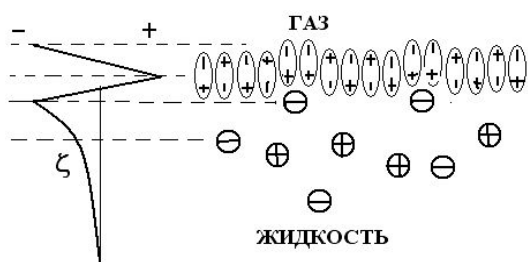


Рис. 1. Возможное строение поверхности раздела газ – вода

Приведенное на рисунке строение поверхности раздела фаз объясняет отрицательный электрокинетический потенциал пузырьков газа в воде [15].

Поэтому, величина и знак электрокинетического потенциала поверхности несет интересную информацию о строении границы раздела фаз.

В растворах солей также имеется слабый двойной электрический слой, имеющий отрицательный заряд, за счет адсорбции преимущественно анионов на поверхности раздела электролит – воздух, что подтверждается работой [12].

Однако в растворах электролитов на величину электрокинетического потенциала поверхности оказывают дополнительное влияние рН, концентрация и природа ионов.

В дистиллированной воде величина зета-потенциала составляет около -80 мВ, увеличивается до -140 мВ при смещении рН до 11 и изменяется до $+(10 \div 20)$ мВ при рН около 2 [15]. Изоэлектрическая точка соответствует, по разным данным рН $3 \div 4$ [10, 16].

Изменение величины и знака зета-потенциала при изменении рН свидетельствует об изменении строения поверхности раздела фаз газ – жидкость.

Смещение потенциала в отрицательную сторону в щелочных растворах указывает на увеличение количества ионов гидроксидов в плотной части ДЭС, а в положительную в кислой – о перезарядке поверхности воды.

Замена ионов гидроксидов ионами гидроксония в плотной части ДЭС возможна при изменении ориентации диполей воды и, вероятно, при изменении строения размеров и структуры гигантских гетерофазных кластеров.

В свою очередь, это должно повлечь изменение величины эффективной электропроводности у поверхности раздела фаз.

Оценке величины эффективной электропроводности тонких слоев электролита у поверхности раздела фаз в зависимости от рН объема электролита при одинаковой ионной силе и связи с величиной зета-потенциала посвящена данная работа.

Методика проведения измерений

Для измерений электропроводности использовались растворы NaOH, Na₂SO₄, H₂SO₄ при ионных силах $\Gamma = 1.5, 0.75, 0.15$ моль/л в диапазоне рН от 1 до 12.

Объемная электропроводность растворов измерялась с помощью классической мостовой схемы на переменном токе, эффективная электропроводность в тонких слоях электролита – на постоянном токе с помощью четырех-электродной схемы и ячейки, описанной в [17].

Электролиз проводился в гальваностатическом режиме.

Ток задавался с помощью потенциостата ПИ-50-1, падение напряжения

в слое электролита толщиной 1 мм записывалось с помощью Н-307/1.

Отношение эффективной электропроводности к объемной названо коэффициентом прироста электропроводности:

$$K = \frac{\kappa_{\text{эф}}}{\kappa_{\text{об}}}$$

где $\kappa_{\text{эф}}$ – эффективная удельная электропроводность тонкого слоя электролита, $\kappa_{\text{об}}$ – электропроводность в объеме электролита.

Результаты экспериментов

Зависимость коэффициента прироста электропроводности от величины рН раствора приведена на рис. 2.

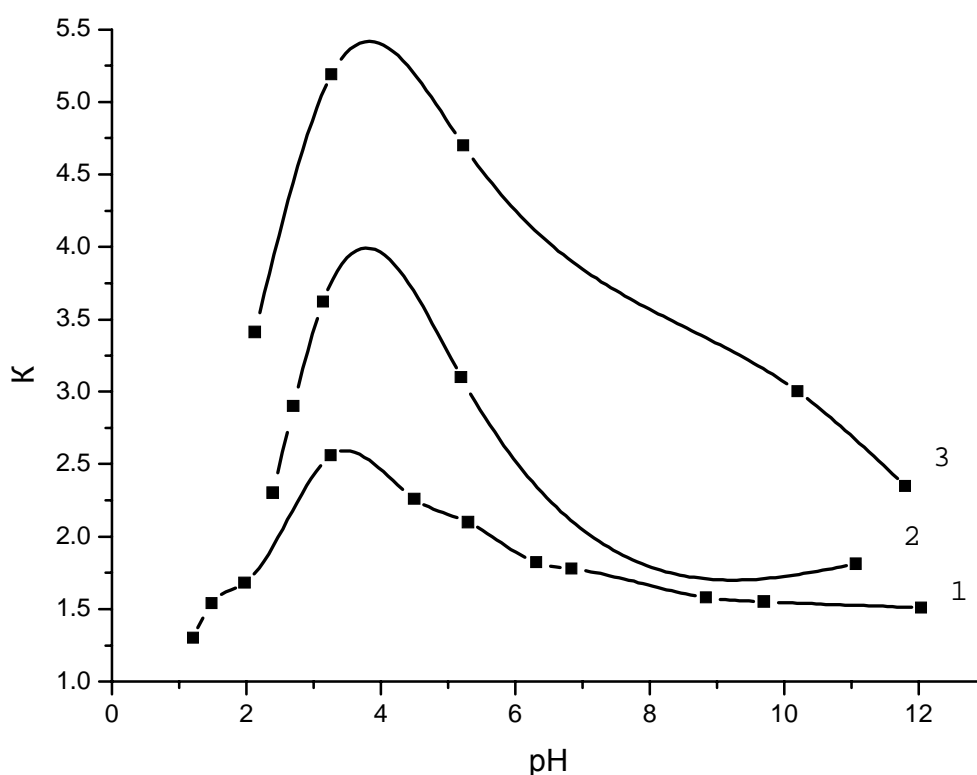


Рис. 2. Зависимость коэффициента прироста электропроводности от изменения величины рН при ионной силе моль/л:
1 – 1.5, 2 – 0.75, 3 – 0.15

Зависимость экстремальная, с максимумом при величине рН около 3. Величина коэффициента прироста электропроводности при этом рН достигает 2.5 – 5.5.

Это больше, чем величина прироста, измеренная в кислых, нейтральных и щелочных средах в диапазоне концентраций от 0,01 до 2 г-экв/л [17].

Из рисунка видно, что максимальный прирост электропроводности соответствует значению $pH = 3$.

Данная величина pH соответствует изоэлектрической точке для газовых пузырьков.

В качестве объяснения этого можно привести следующее. Если предположить, что поверхность раздела фаз газ-вода образована диполями и OH^- ионами вышедшими на поверхность в результате диссоциации воды, то по мере уменьшения pH происходит увеличение количества H_3O^+ ионов, которые взаимодействуют с избыточными OH^- ионами и в результате этого происходит их нейтрализация.

В пользу этого предположения можно привести следующее. В литературе [10] имеются данные, в которых говорится, что при низких значениях pH поверхность становится заряжена положительно.

Из этого можно сделать вывод, что в кислых средах на поверхности будут преобладать ионы гидроксония или же катионы Цунделя ($H_2O..H^+..OH_2$).

В изоэлектрической точке нейтрализация воды будет проходить по следующей реакции:



Вероятно, при взаимодействии ионов гидроксония с ионами гидроксила образуются кластеры наиболее правильной структуры. Увеличение прироста с уменьшением ионной силы можно объяснить тем, что при уменьшении количества ионов в растворе уменьшается доля ионов взаимодействующих с поверхностью и тем самым искажающих ее структуру. Возможно, что при нейтрализации ионов вблизи изоэлектрической точки образуется правильная плотноупакованная структура воды, за счет чего и происходит увеличение скорости переносов зарядов по поверхности.

Выводы.

Перенос заряда в тонких слоях электролита идет по гигантским гетерофазным кластерам на поверхности жидкости.

Согласно данным экспериментов, можно предположить, что максимальный прирост электропроводности наблюдается в изоэлектрической точке, что

можно объяснить образованием правильной плотноупакованной структуры воды, за счет чего и происходит увеличение скорости переносов зарядов по поверхности.

Увеличение прироста при уменьшении ионной силы раствора скорее всего связано с ослаблением взаимодействия ионов из раствора с поверхностью за счет уменьшения их концентрации.

Список литературы: 1. *Нефедов В.Г.* Влияние толщины слоя электролита на его электропроводность / [В.Г. Нефедов, В.В. Матвеев, Д.Г. Королянчук и др.] // *Вопр. химии и хим. технол.* – 2010. – № 1. – С. 194 – 198. 2. *Королянчук Д.Г.* Влияние ионного состава электролита на электропроводность поверхности раздела фаз газ – жидкость / Д.Г. Королянчук, В.Г. Нефедов // *Вопр. химии и хим. технол.* – 2011. – № 4. – С. 264 – 266 3. *Фрумкин А.Н.* К вопросу разности потенциалов на границе вода-газ. Выводы, основанные на исследовании поверхностных свойств водных растворов / А.Н. Фрумкин, З.А. Иофа, М.А. Герович // *Ж. Физ. хим.* – 1956. – Т. 30, № 7. – С. 1455 – 1467. 4. *Пафенюк В.Н.* Поверхностный потенциал на границе водный раствор – газовая фаза / В.Н. Пафенюк // *Коллоидный журн.* – 2002. – Т. 64, № 5. – С. 651 – 659 5. *Гончарук В.В.* Кластеры и гигантские гетерофазные кластеры воды / [В.В. Гончарук, В.Н. Смирнов, А.В. Сыроешкин и др.] // *Химия и технология воды.* – 2007. – Т. 29, № 1. – С. 3 – 17. 6. *Гончарук В.В.* Влияние температуры на кластеры воды / В.В. Гончарук, Е.А.Орехова, В.В.Маляренко // *Химия и технология воды.* – 2008. – Т. 30, № 2. – С. 150 – 158. 7. *Кузьмин Л.В.* О двойном электрическом слое на поверхности полярных жидкостей. / Л.В. Кузьмин, А.И. Русанов // *Коллоидный журн.* – 1977. – Т. 39, № 3. – С. 455 – 459 8. *Абрамзон А.А.* Электрический потенциал поверхности / [А.А. Абрамзон, С.Н. Григорьев, Н.Л. Кучерова и др.] // *Коллоидный журн.* – 1990. – Т. 52, № 4. – С. 627 – 632. 9. *Buch V.* Water surface is asid / [V. Buch, A. Milt et al.] // *Proceedings of National Academy of Sciences.* – 2007. – Vol. 104. – P. 7342. 10. *James K. Beattie* Comment on Autoionization at the surface of neat water: is the top layer pH neutral, basic, or acidic / [K. James, R. Vacha, V. Buch et al.] // *Phys.-Chem. Chem. Phys.* – 2007. – № 9. – P. 4736. 11. *Фрумкин А.Н.* Потенциалы нулевого заряда / А.Н. Фрумкин. – М.: Наука, 1979. – 260 с. 12. *Bian Hong-tao.* Increased interfacial thickness of the NaF, NaCl and NaBr salt aqueous solutions probed with non-resonant surface second harmonic generation (SHG) // [Hong-tao Bian, Ran-ran Feng, Yan-yan Xu et al.] // *Phys.-Chem. Chem.* – 2008. – № 10. – P. 4920 – 4931 13. *Адам Н.К.* Физика и химия поверхностей / Н.К. Адам; [пер. с англ. Д.М. Толстой, под ред. А.С. Ахматова]. – М. – Л.: госуд. издат. техн.-теор. литературы, 1947. – 552 с. 14. *Антонченко В.Я.* Микроскопическая теория воды в порах мембран / В.Я. Антонченко. – К.: Наукова думка, 1983. – 160 с. 15. *Chaplin M.* Theory vs Experiment:What is the Surface Charge of Water / M. Chaplin // *WATER.* – 2009. – № 1. – P. 28 16. *Shinichi E.* Superacid Chemistry on Mildly Acidic Water / [Shinichi Enami, Logan A. Stewart, Michael R. Hoffmann et al.] // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2010. – № 1. – P. 3488 – 3493 17. *Нефедов В.Г.* Оценка факторов, влияющих на аномалии электропроводности тонких слоев жидкости у поверхности воздух – электролит / В.Г. Нефедов, Д.В. Бондарь // *Вопр. химии и хим. технол.* – 2007. – № 4. – С.121 – 126.

Поступила в редколлегию 20.05.12